

Separator used in lithium or other, preferably primary or secondary, battery consists of porous film(s) of polymer matrix containing polyhedral oligomeric silicon-oxygen clusters produced by making nonporous film and providing porosity

Publication number: DE10304735

Publication date: 2004-07-08

Inventor: HENNIGE VOLKER (DE); HYING CHRISTIAN (DE);
HOERPEL GERHARD (DE); JOST CARSTEN (DE);
KUEHNLE ADOLF (DE)

Applicant: CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH (DE)

Classification:

- international: **H01M2/14; H01M2/14; (IPC1-7): H01M2/14**

- European:

Application number: DE20031004735 20030206

Priority number(s): DE20031004735 20030206; DE20021059091 20021218;
DE20021059908 20021220

Report a data error here

Abstract of DE10304735

In a separator comprising porous film(s) of a polymer matrix, the matrix contains polyhedral oligomeric silicon-oxygen (Si-O) clusters, comprising units with Si and O in 1:1.5, 1:1, 2:2.5 and 2:2 ratio, each substituted by (hydr)oxy, alkoxy, carboxy, optionally alkyl- or alkoxy-substituted silyl, siloxy or silylalkyl, halogen, epoxy, ester, fluoroalkyl, (blocked) isocyanate, (meth)acrylate, nitrile, amino and/or phosphino group(s) and optionally also by other groups. In a separator comprising porous film(s) of a polymer matrix, the matrix contains polyhedral oligomeric silicon-oxygen (Si-O) clusters of formula (I); $((\text{RaXbSiO}_{1.5})_m (\text{RcXdSiO})_n (\text{ReXfSi}_2\text{O}_{2.5})_o (\text{RgXhSi}_2\text{O}_2)_p)$ (I); a, b, c = 0-1; d = 1-2; e, f, g = 0-3; h = 1-4; m + n + o + p = 4 or more; a + b = 1; c + d = 2; e + f = 3; g + h = 4; R = H, (cyclo)alk(en)yl, (cyclo)alkynyl, (hetero)aryl or a polymer unit, which may be substituted or linked to other functionalized oligomeric polyhedral Si-O cluster units by a polymer unit or bridge; X = (hydr)oxy, alkoxy, carboxy, optionally alkyl- or alkoxy-substituted silyl, siloxy or silylalkyl, halogen, epoxy, ester, fluoroalkyl, (blocked) isocyanate, (meth)acrylate, nitrile, amino and/or phosphino group(s), which may have substituents of type R. An independent claim is also included for production of such a separator.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

NOTES re your reference 043888-0429

1. in claims 1 and 12, lines 12-14 and 16-18 resp., the phrase

5 **"...or at least one such group of type X comprising substituents of type R, where the substituents of type R are identical or different and the substituents of type X are identical or different....."**

as a whole as above, but foremost the first line, namely

10 **... at least one such group of type X comprising substituents of type R...**

are a best rendition, in doubt because the original text, to me at least, is cryptic and/or may have typos in it.

15

2. page 4, line 2, ...d₇ the subscript was illegible

January 29, 2007/hj

NOTES re your 043888-429/GFE 4145-- your e-mail of 2/12/07

Considerable effort was spent on hopefully properly reproducing the tiny subscripts of the German text. As requested, the additional excerpts to be translated were integrated into the first translated text and are listed in ITALICS.

Elsewhere:

1. "webs/non-wovens" on 2nd line of {0006}: both terms in papermaking in particular denote "tissues" like paper towels, disposable smocks etc.

2. "ceramic paper", in same paragraph: there is such a thing.

3. paragraph [0044] first line "An-fitted batteries...": The "An" is as such in the German text and the phrase is mystifying; best rendition

February 14, 2007/hj

[0001] The invention relates to a polymer separator, a method for its preparation and said separator's application to batteries, in particular lithium batteries.

[0008] Said separators however incur the drawback that due to the of the polymer being employed (mostly propylene) they offer only limited resistance to heat. At the melting point of the polymer, there will be separator meltdown (destruction). In case of an external electrical short, an excessively large current may arise that would further increase the battery temperature. In the worst case, the battery explodes.

[0005] General information regarding electrical separators and batteries may be found for instance in the work of O. J. Besanhard (Handbook of Battery Materials (VCH publishers, Weinheim, 1999).

[0006] *Present-day separators foremost are made of porous, organic polymer films or of inorganic webs/non-wovens such as glass or ceramic webs/non-wovens or also ceramic papers. Such materials are available from a number of sources. Significant producers are Celgard, Tonen, Ube, Asahi, Binzer, Mitsubishi, Daramic and others. A typical organic separator for instance is made of polypropylene or of a composite/compound of polypropylene/polyethylene/popolypropylene.*

[0007] *Polyolefin-based separators such as polypropylene (PP), or polyethylene (PE) are widely used in lithium batteries. Known manufacturers are Asahi Chemical (JP 2000212323, JP 11322989, JP 9220453, EP 1 018 775), Tonen, Ube (JP 2002025531, JP 2001135295, EP 1 065 744, EP 0 823 740, US 5,173,235, US 1 085 589) and Celgard (EP 0 892 448 [triple ply separator with shutoff mechanism] and EP 0 967 671 [single-ply separator]). These cited publications offer a good survey of the state of the art of making polyolefin separators and their application to lithium batteries.*

[0009] Whereas particle-reinforced separators are known [J. O. Besenhard in HANDBOOK OF BATTERY MATERIALS, VCH publishers, 1999], the particles used therein on the other hand raise the heat resistance only insignificantly. Such particles include pyrogenic oxides such as the "Aercells" * made by Degussa AG.

5

[0010] More recently separators hopefully of significantly higher heat resistance have been made which are based on ceramically coated glass substrates (DE 101 42 622) or polymer substrates (DE 102 08 277). Such separators are highly reliable because the separators are now secured against complete meltdown, but they also incur the drawback of mechanical strength. In particular battery separators are required which exhibit a more substantial tensile strength than do the heretofore known ceramic separators.

10

[0011] Therefore it is the objective of the present invention to create separators offering good heat resistance and simultaneously good mechanical strength, in particular tensile strength.

15

[0012] It was discovered in surprising manner that said properties may be attained when nano-scale polyhedral oligomeric silicon-oxide clusters are admixed to the polymer from which the separator is manufactured.

20

[0013] Accordingly the object of the present invention are separators, in particular battery separators, which comprise at least one porous polymer matrix film that is characterized by the polymer matrix containing polyhedral oligomeric silicon-oxygen clusters of formula (1)

25



where $a, b, c = 0$ to 1 ; $d = 1$ to 2 ; $e, f, g = 0$ to 3 ; $h = 1$ to 4 ; $m + n + o + p \geq 4$; $a + b = 1$; $c + d = 2$; $e + f = 3$ and $g + h = 4$; $R =$ a hydrogen atom, alkyl-, cycloalkyl-, alkenyl-, cycloalkenyl-, alkynyl-, cycloalkynyl-, aryl-, heteroaryl- group or polymer unit, each substituted or un-

substituted or further functionalized oligomeric polyhydral silicon-oxygen cluster units bound by a polymer unit or a bridge unit, $X = \text{oxy-}, \text{hydroxy-}, \text{alkoxy-}, \text{carboxy-}, \text{silyl-}, \text{alkylsilyl-}, \text{alkoxysilyl-}, \text{siloxo-}, \text{alkylsiloxo-}, \text{alkoxysiloxo-}, \text{silylalkyl-}, \text{alkoxysilylalkyl-}, \text{alkylsilylalkyl-}, \text{halogen-}, \text{epoxy-}, \text{ester-}, \text{fluoroalkyl-}, \text{isocyanate-}, \text{blocked isocyanate-}, \text{acrylate-}, \text{methacrylate-}, \text{nitril-}, \text{amino-}, \text{phosphine-}$ group or at least one such group of type X comprising substituents of type R , where the substituents of type R are identical or different and the substituents of type X are identical or different.

[0014] A further object of the present invention is a method for manufacturing separators of the present invention, said method being characterized by comprising the following stages:

(a) preparing a polymer matrix containing the polyhedral oligomeric silicon-oxygen clusters of formula (1)



where $a, b, c = 0$ to 1 ; $d = 1$ to 2 ; $e, f, g = 0$ to 3 ; $h = 1$ to 4 ; $m + n + o + p \geq 4$; $a + b = 1$; $c + d = 2$; $e + f = 3$ and $g + h = 4$; $R = \text{a hydrogen atom, alkyl-}, \text{cycloalkyl-}, \text{alkenyl-}, \text{cycloalkenyl-}, \text{alkinyl-}, \text{cycloalkinyl-}, \text{aryl-}, \text{heteroaryl-}$ group or polymer unit, each substituted or unsubstituted or further functionalized oligomeric polyhydral silicon-oxygen cluster units bound by a polymer unit or a bridge unit, $X = \text{oxy-}, \text{hydroxy-}, \text{alkoxy-}, \text{carboxy-}, \text{silyl-}, \text{alkylsilyl-}, \text{alkoxysilyl-}, \text{siloxo-}, \text{alkylsiloxo-}, \text{alkoxysiloxo-}, \text{silylalkyl-}, \text{alkoxysilylalkyl-}, \text{alkylsilylalkyl-}, \text{halogen-}, \text{epoxy-}, \text{ester-}, \text{fluoroalkyl-}, \text{isocyanate-}, \text{blocked isocyanate-}, \text{acrylate-}, \text{methacrylate-}, \text{nitril-}, \text{amino-}, \text{phosphine-}$ group or at least one such group of type X comprising substituents of type R , where the substituents of type R are identical or different and the substituents of type X are identical or different,

(b) making a non-porous film from this polymer matrix, and

(c) creating pores in the film made according to (b).

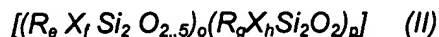
[0015] Another object of the present invention is to use the separators of the invention in batteries, in particular lithium batteries, as well as corresponding batteries, especially lithium batteries fitted with a separator of the present invention.

5 [16] The separators of the present invention offer the advantage of significantly improved heat resistance relative to simple polymer-based batteries or also separators to which were admixed metal oxide particles, glass particles or metal oxide particles. For instance conventional polymer-based separators already melt at 150°C. Polypropylenes fitted with polyhedral silicon-oxygen clusters also retain their dimensional stability at temperatures
10 significantly above 100°C. Dimensional stability is attained in special cases (Example 1.4 involving 15 % by wt polyhedral silicon-oxygen clusters in 85 % by wt polypropylene) and is even retained at 180°C.

15 [0017] Besides improved thermal resistance, the separators of the invention also exhibit remarkable mechanical properties. Contrary to the case of known polymer-based separators, devoid of or fitted with incorporated particles, the separators of the invention are made of a polymer matrix that comprises polyhedral silicon-oxygen clusters and offers increased hardness, impact resistance and foremost larger tensile and bending strength. This
20 feature is a determinant advantage because allowing considerably simplifying the processing of the separators in batteries fitted with the separators of the invention because postponing that the separator, i.e. the separator material shall tear during battery manufacture.

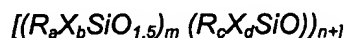
[0020] The polymer matrix of the method of the invention may be any of the polymers cited heretofore as applicable separators. Preferably the polymer matrix comprises as
25 its polymer at least a polypropylene and/or a polyethylene.

[0021] Preferably the polyhedral, oligomeric silicon-oxygen clusters of formula [I] contained in the polymer matrix are spherosilicates of formula [II]



where $e, f, g = 0-3$; $h = 1-4$; $o + p \geq 4$; $e + f = 3$ and $g + h = 4$

5 and/or silasesquioxanes of the formula



where $a, b, c = 0-1$; $d = 1-2$; $m + n \geq 4$; $a + b = 1$ and $c + d = 2$.

[0022] An especially preferred polyhedral silicon-oxygen cluster unit present in the polymer matrix is a functionalized compound of structure 1.

[0029] The polymer matrix porous film preferably is 1 to 300 μ thick, preferably 5 to 30 μ and especially preferred 10 to 20 μ thick. In conjunction with the electrolyte, the separator thickness and porosity determine the separator [electrical] resistance. The less the separator thickness and the higher its porosity, the less its resistance. The less the separator resistance, the higher the battery performance. Accordingly the porous film preferably shall exhibit a porosity of 30 to 80 %, preferably 40 to 75 %, and in particular 50 to 70 %.

"Porosity" is defined as the film volume (100 %) minus the polymer matrix volume, that is, the volume proportion of film devoid of material. The film volume may be calculated from its dimensions. The polymer matrix volume is derived from the measured weight of the particular film and the polymer matrix density. The high film porosity also makes feasible high porosity of the separator of the invention, as a result of which more electrolyte may be received in the separator of the invention. Preferably the porous polymer matrix film exhibits a mean pore width of 0.01 to 10 μ , preferably 0.1 to 5 μ and in especially preferred manner of 0.5 to 3 μ . The pore size and the porosity may be determined by mercury porosimetry for instance using a POROSIMETER 4000 made by Carlo Erba Instruments. The methodology of mercury porosimetry illustratively is discussed in relation to the Washburn equation (E. W. WASHBURN, "Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in Porous Materials", PROC. NATL. ACAD. SCI. 115-16 (1921) and to related publications.

[0030] It may be advantageous to fit the separator of the invention with more than one porous film. Illustratively such films may be laminated one on the other. For instance further porous films made of polymer matrices and containing silicon-oxygen clusters may be present, the polymer matrices optionally containing different polymers and/or polyhedral silicon-oxygen clusters, though they also may contain porous polymer matrix films devoid of polyhedral silicon-oxygen clusters. In particularly preferred manner the separator of the invention comprises two or three, especially three films, of which preferably at least one is a film endowing the separator with a shutdown function. The shutdown has the purpose to seal the separator pores when a predetermined temperature is being exceeded in order to preclude any ion transport between the electrodes of a battery. In preferably preferred manner, in addition to a first film such as described above, the separator of the invention comprises for that purpose at least one more porous film with a polymer matrix containing a polymer, preferably a polyethylene, having a melting point less than that of the polymer matrix of the first film.

[0033] The method to manufacture the heat-resistant polymer separators of the invention, preferably polypropylene separators, differs from that of conventional separators essentially by using at least one polymer matrix modified with polyhedral silicon-oxygen clusters as the (nano) filler.

[0034] In the simplest case the polymer matrix may be prepared by merely mixing polyhedral silicon-oxygen clusters with at least one polymer. Preferably the polymer matrix is prepared by blending/mixing polyhedral silicon-oxygen clusters with a dissolved or molten polymer.

[0037] Following stage b), the non-porous film so made is fitted with pores in an appropriate method stage. This next stage can be carried out in various manners by physical

or chemical treatment. In one implementing procedure of the method of the invention, the pores are made in the film of stage b) by elongation or drawing. In this procedure the film made in stage b) is elongated at a temperature considerably below the melting point by a factor two to four, preferably by about three. If the film so made is a polymer matrix containing polypropylene and polyhedral silicon-oxygen clusters, then, the film made according to stage b) is pre-elongated at a temperature of -196° by about 15 to 25 %, preferably 18 to 22 %, at a temperature which is 1 to 10°C less than the melting point of the polymer matrix, for 1 to 12 h, preferably 2 to 5 hr, and then is annealed and elongated by a factor of 2.5 to 4, preferably about 3 approximately, at a temperature 50 to 70°C lower than the melting point, preferably at a temperature of 125 to 135°C . The pores of such a film are 0.01 to 10μ on the average. A porous film attained in this manner moreover offers the advantage that the film thickness is reduced to about half the initial thickness d_0 . Further procedural variations allowing carrying out stage c) are available. Illustratively laser irradiation of, or piercing, the non-porous film may result in a film of the invention.

[0039] It may prove advantageous to bond to each other several porous films into one. these porous films may be prepared in the manner of the method of the invention, however also by other procedures, or they may be available commercially. In especially preferred manner, at least one film prepared as described above and at least one porous film shall be bound to each other. In even more preferred manner, at least one porous film made from a polymer matrix containing polyhedral silicon-oxygen clusters shall be bonded to a porous film devoid of polyhedral silicon-oxygen clusters. In the process the porous film devoid of polyhedral silicon-oxygen clusters assumes the function of turn-on layer of which the pores shall be closed when a predetermined temperature is exceeded, whereas the porous film(s) containing polyhedral silicon-oxygen clusters having a support function. Very specially preferred separators comprise at least one porous film with a polymer matrix comprising polyhedral silicon-oxygen clusters and polypropylene and a film with a polymer matrix devoid of polyhedral silicon-oxygen clusters of which the polymer is polyethylene.

[0040] The separator of the invention is applicable to electrochemical cells, preferably to primary and secondary (rechargeable) lithium batteries, to nickel metal hydride, nickel cadmium, lead acid, silver zinc and zinc air batteries. When the separator is used in batteries in the manner of the invention, it will typically be soaked with an electrolyte and be placed between the anode and the cathode.

[0042] Especially on that account, the object of the present invention are high performance lithium batteries comprising a separator of this invention.

[0043] The separators of the invention are equally appropriate for batteries allowing rapid recharging. Such high performance batteries can be recharged very quickly, but also may be discharged quickly. In this respect the optimized separator properties are foremost advantageous regarding thickness, pore radius, porosity and hence the consequential high ionic conductivity the electrolyte-soaked separator. Because of the comparatively high temperature resistance of the separator of the invention, a battery fitted with such a separator is less temperature-sensitive and tolerates the temperature rise due to rapid recharging without adversely affecting the separator, i.e. without damaging the battery. Furthermore a separator of the invention better withstands the needle-like deposits formed earlier at high temperatures and, in the form of metals, salt needles etc. because of its improved strength. Accordingly these batteries may be recharged more rapidly.

[0044] *This is a significant advantage when using such "An"-fitted batteries in electric vehicles since such vehicles then no longer need be recharged over a duration of several hours; instead in the ideal case such recharging can be carried out in an hour or less.*

[0045] *The present invention is elucidated below by means of several non-limiting Examples:*

*Examples 1: Synthesizing Silasesquioxanes,**Example 1.1: Synthesizing (isobutyl)₈Si₈O₁₂ from (isobutyl)Si(OMe)₃.*

[0046] A solution of 6.4 g (0.11 mol) of KOH in 200 ml H₂O is added to a solution of
5 448 g (2.5 mol) of isobutyltrimethoxysilane (isobutyl)Si(OMe)₃ in 4,300 ml acetone. Then the
reaction mixture is stirred for 3 days at 30°C. The precipitate so obtained is filtered off and is
dried in vacuum at 70°C. The product (isobutyl)₈Si₈O₁₂ has a yield of 262 g (96%).

Synthesizing (isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ from (isobutyl)Si(OMe)₃.

(Example of synthesizing an incompletely condensed silasesesquioxane with three free hy-
10 droxyl groups).

[0047] 13 g (544 mmol) of lithium hydroxide are added to a mixture of 64 ml metha-
nol, 620 ml methanol and 16 ml water at 60°. Then 140 ml isobutyl trimethoxysilane (97 pu-
rity, 711 mmol) are added while dripping and under strong agitation for 15 minutes.

[0048] After two-day agitation at 60°C, the reaction solution is mixed with a mixture
of 150 ml water and 50 ml of 37 % hydrochloric acid(0.6 mol). The reaction mixture then is
filtered off and the solid so produced is washed with 250 ml methanol. 64 g (78 % yield) of
isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ in the form of a white solid were obtained after overnight drying

Example 1.3: Synthesizing (isobutyl)₇SiO₇O₉(OSiMe₃)(OH)₂

(An example of synthesizing an incompletely condensed silasesquioxane with two free hydroxyl groups)

[1049] This compound is prepared in known manner by reacting trisilanol (isobu-
tyl)₇Si₇O₉(OH)₃ (Example 1.2) with chlorosilane ClSi(Me)₃ while using a base such as
25 triethylamine with THF as solvent at a temperature of 20°C

*Example 1.4: Synthesizing (isobutyl)₇(vinyl)Si₇O₁₂ from (isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ and vinyl-
methyloxysilane*

[0050] 2.0 ml (13.1 mmol) vinyltrimethoxysilane are added to a solution of 10.0 g (12.6 mmol) (isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ in 20 ml THF at 20°C. Then were added 0.5 ml Et₄NOH (35 % solution in H₂O, 1.2 mmol base, 18 mmol H₂O), and the mixture was stirred overnight.

5 The resulting cloudy solution is mixed with 200 ml MeOH. Following filtration, the residue is washed with 30 ml acetone. The result are 6.1 g of white powder (60 % yield) of (isobutyl)₇(vinyl)Si₈O₁₂.

Example 1.5: Synthesizing (isobutyl)₇(3-aminopropyl)Si₈O₁₂ from (isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ and 3-aminopropyltriethoxysilane

10

[0051] 3.0 ml (12.8 mmol) of 3-aminopropyltriethoxysilane are added to a solution of 10.0 g (12.6 mmol) of (isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ in 20 ml THF at 20°C. Upon further addition of 0.5 ml Et₄NOH (35 % solution in H₂O, 1.2 mmol base, 18 mmol H₂O), the mixture is stirred

15 overnight. Thereupon the clear solution is mixed with 200 ml of MeOH. Following filtration, the remaining solid is washed with 30 ml acetone. 3.1 g of a white powder (isobutyl)₇ (3-aminopropyl)Si₈O₁₂ is obtained at a yield of 30 %.

Example 1.6: Synthesizing (isobutyl)₇(3-methacryloxy)propylSi₈O₁₂ from (isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ and 3-(trimethoxysilyl)propyl-methacrylate

20

[0052] 3.0 ml (12.6 mmol) of 3-(trimethoxysilyl)propyl-methacrylate are added to a solution of 10.0 g (12.6 mmol) of (isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ in 20 ml THF at 20°C. After further addition of 0.5 ml Et₄NOH (35 % solution in H₂O, 1.2 mmol base, 18 mmol H₂O), the mixture

25 is stirred overnight. Then the clear solution is mixed with 200 ml MeOH. Following filtering the remaining solid is washed with 30 ml acetone. 4.0 g of a white powder (70 % yield) of (isobutyl)₇(3-methacryloxy)(propyl)Si₈O₁₂ is produced.

Example 2: Manufacturing a separator

[0053] A mixture of 85 % by weight of polypropylene and 15 % by weight of polyhedral silicon-oxygen clusters according to Example 1.4 is extruded into a foil and is prestressed by 20 % at - 196 °C and annealed at 110°C to stabilize the elongated state. In the second stage this foil is then elongated by a factor 3.2 at about 130 °C. In this manner 1.2 μ diameter pores are formed in the polymer matrix . The material porosity is about 38 %. This kind of separator is appropriate for a lithium ion battery.

[0054] A mixture of 15 % by weight of polyhedral silicon-oxide clusters (according to Example 1.4) is mixed with 85 % by weight of high molecular weight polyethylene. Next are added a 2-1/2 fold quantity of a petroleum ether with a boiling point of 100 to 130°C and about 5 % by weight (relative to the polyethylene) of a precipitated silicic acid (Sipernat 22S) made by Degussa. Following thorough mixing, this mixture is extruded into a foil. This foil is 200 μ thick; the petroleum ether is dissolved out of it using methylene chloride solvent and by means of an in-line procedure using an immersion bath. Thereupon the foil so made is dried at 60°C. This finished separator has a porosity of 60 % and pores of about 0.6 to 2.5 μ . Preferably this separator shall be used in a lead acid battery.

[0055] A separator made in the manner of Example 2a is integrated into a Li-ion cell composed of a positive LiCoO_2 material, of a negative graphite material and a LiPF_6 electrolyte in ethylenecarbonate/dimethylcarbonate [LiCoO_2 //separator, ECDMC 1:1, 1M LiPF_6 //graphite]. The battery runs in stable manner for several hundred cycles.

CLAIMS 1, 2, 7, 8, 12-14 and 21-23.

1. A separator comprising at least one porous film made of a polymer matrix,
characterized

in that the polymer matrix comprises polyhedral oligomeric silicon-oxygen clusters of formula
(I),



where a, b, c = 0 to 1; d = 1 to 2; e, f, g = 0 to 3; h = 1 to 4; m + n + o + p ≥ 4; a + b = 1; c + d = 2; e + f = 3 and g + h = 4; R = a hydrogen atom, alkyl-, cycloalkyl-, alkenyl-, cycloalkenyl-, alkynyl-, cycloalkynyl-, aryl-, heteroaryl- group or polymer unit, each substituted or unsubstituted or further functionalized oligomeric polyhydral silicon-oxygen cluster units bound by a polymer unit or a bridge unit, X = oxy-, hydroxy-, alkoxy-, carboxy-, silyl-, alkylsilyl-, alkoxysilyl-, siloxy-, alkylsiloxy-, alkoxysiloxy-, silylalkyl-, alkoxysilylalkyl-, alkylsilylalkyl-, halogen-, epoxy-, ester-, fluoroalkyl-, isocyanate-, blocked isocyanate-, acrylate-, methacrylate-, nitril-, amino-, phosphine- group or at least one such group of type X comprising substituents of type R, where the substituents of type R are identical or different and the substituents of type X are identical or different.

2. Separator as claimed in claim 1, characterized in that the polymer(s) in the polymer matrix are at least a polypropylene or a polyethylene.

7. Separator as claimed in at least one of claims 1 through 5, characterized in that the thickness of the porous film is between 1 and 300 μ.

8. Separator as claimed in one of claims 1 through 7, characterized in that the porosity of the porous film is 30 to 80 %.

10. Separator as claimed in one of claims 1 through 9, characterized in that the separator contains at least one porous polyethylene film.

12. A method for manufacturing a separator as claimed in at least one of claims 1 through 11,

characterized

5 by the stages

(a) manufacturing a polymer matrix containing polyhedral oligomeric silicon-oxygen clusters of formula (1)



10 where a, b, c = 0 to 1; d = 1 to 2; e, f, g = 0 to 3; h = 1 to 4; m + n + o + p ≥ 4; a + b = 1; c + d = 2; e + f = 3 and g + h = 4; R = a hydrogen atom, alkyl-, cycloalkyl-, alkenyl-, cycloalkenyl-, alkynyl-, cycloalkynyl-, aryl-, heteroaryl- group or polymer unit, each substituted or unsubstituted or further functionalized oligomeric polyhydral silicon-oxygen cluster units bound by a polymer unit or a bridge unit, X = oxy-, hydroxy-, alkoxy-, carboxy-, silyl-, alkylsilyl-, alkoxy-silyl-, siloxy-, alkylsiloxy-, alkoxy-siloxy-, silylalkyl-, alkoxy-silylalkyl-, alkylsilylalkyl-,
15 halogen-, epoxy-, ester-, fluoroalkyl-, isocyanate-, blocked isocyanate-, acrylate-, methacrylate-, nitril-, amino-, phosphine- group or at least one such group of type X comprising substituents of type R, where the substituents of type R are identical or different and the substituents of type X are identical or different.;

(b) making a non-porous film, and

20 (c) making pores in the film made in the manner of (b);

13. Method as claimed in claim 13, characterized in that the polymer matrix is prepared by simply mixing polyhedral silicon-oxygen clusters with at least one polymer.

25 14. Method as claimed in either of claims 13 and 14, characterized in that the polymer matrix is manufactured by mixing the polyhedral silicon-oxygen clusters with dissolved or molten polymers.

21. Method as claimed in at least one of claims 12 through 20, characterized in that several porous films are bound by lamination into one film.

22. Using separators as claimed in one of claims 1 through 11 in lithium batteries.

5

23. Batteries fitted with a separator as claimed in one of claims 1 through 11.



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt



(10) **DE 103 04 735 A1** 2004.07.08

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 04 735.2**

(22) Anmeldetag: **06.02.2003**

(43) Offenlegungstag: **08.07.2004**

(51) Int Cl.⁷: **H01M 2/14**

(66) Innere Priorität:

102 59 091.5 **18.12.2002**

102 59 908.4 **20.12.2002**

(71) Anmelder:

**CREAVIS Gesellschaft für Technologie und
Innovation mbH, 45772 Marl, DE**

(72) Erfinder:

**Hennlge, Volker, Dipl.-Chem., 48249 Dülmen, DE;
Hying, Christian, Dipl.-Chem. Dr., 46414 Rhede,
DE; Hörpel, Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 48301
Nottuln, DE; Jost, Carsten, Dr., 45770 Marl, DE;
Kühnle, Adolf, Dipl.-Chem. Dr., 45770 Marl, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Polymerseparator, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung in Lithium-Batterien**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft elektrische Separatoren sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Ein elektrischer Separator ist ein Separator, der in Batterien und anderen Anordnungen, in denen Elektroden, z. B. unter Aufrechterhaltung von Ionenleitfähigkeit, voneinander separiert werden müssen, eingesetzt wird. Der Separator ist vorzugsweise ein dünner, poröser, isolierender Stoff mit hoher Ionendurchlässigkeit, guter mechanischer Festigkeit und Langzeitstabilität gegen die im System, z. B. im Elektrolyten der Batterie, verwendeten Chemikalien und Lösemittel. Er soll in Batterien die Kathode von der Anode elektrisch isolieren. Außerdem muss er dauerelastisch sein und den Bewegungen im System, z. B. im Elektrodenpaket, beim Laden und Entladen folgen sowie eine gute thermische Widerstandsfähigkeit aufweisen.

Diese Aufgabe wird durch einen erfindungsgemäßen elektrischen Separator gelöst, umfassend zumindest einen porösen Film aus einer Polymermatrix, die polyedrische Silizium-Sauerstoff-Cluster aufweist. Diese porösen Filme lassen sich auf einfache Weise dadurch herstellen, dass zunächst eine Polymermatrix z. B. durch Mischen von Polymer und polyedrischen Silizium-Sauerstoff-Clustern erzeugt wird, die z. B. durch Extrusion zu nicht porösen Filmen verarbeitet wird. In diese nicht porösen Filme werden in einem weiteren Schritt, z. B. durch Verstrecken, Poren eingebracht.

Die so hergestellten Separatoren sind bestens geeignet für die Verwendung in Lithium-Batterien.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Polymerseparator, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie die Verwendung des Polymerseparators in Batterien, insbesondere Lithiumbatterien.

[0002] Ein elektrischer Separator ist ein Separator, der in Batterien und anderen Anordnungen, in denen Elektroden, z.B. unter Aufrechterhaltung von Ionenleitfähigkeit, voneinander separiert werden müssen, eingesetzt wird.

[0003] Der Separator ist üblicherweise ein dünner, poröser, isolierender Stoff mit hoher Ionendurchlässigkeit, guter mechanischer Festigkeit und Langzeitstabilität gegen die im System, z.B. im Elektrolyten der Batterie, verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel. Er soll in Batterien die Kathode von der Anode elektronisch völlig isolieren aber für den Elektrolyten durchlässig sein. Außerdem muss er dauerelastisch sein und den Bewegungen im System, z. B. im Elektrodenpaket beim Laden und Entladen, folgen.

[0004] Der Separator bestimmt maßgeblich die Lebensdauer der Anordnung, in der er verwendet wird, z.B. die von Batterie-Zellen. Die Entwicklung wiederaufladbarer Batterien wird daher durch die Entwicklung geeigneter Separatormaterialien geprägt.

[0005] Allgemeine Informationen über elektrische Separatoren und Batterien können z.B. bei J.O. Besenhard in „Handbook of Battery Materials“ (VCH-Verlag, Weinheim 1999) nachgelesen werden.

[0006] Derzeitig eingesetzte Separatoren bestehen überwiegend aus porösen organischen Polymerfilmen bzw. aus anorganischen Vliesstoffen, wie z.B. Vliesen aus Glas- oder Keramik-Materialien oder auch Keramik-papieren. Diese werden von verschiedenen Firmen hergestellt. Wichtige Produzenten sind hier: Celgard, Tonen, Ube, Asahi, Binzer, Mitsubishi, Daramic und andere. Ein typischer organischer Separator besteht z.B. aus Polypropylen oder aus einem Polypropylen/Polyethylen/Polypropylen-Verbund.

[0007] Separatoren auf Basis von Polyolefinen, wie z.B. Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE) sind in Lithium-Batterien weit verbreitet. Bekannte Hersteller sind Asahi Chemical (JP 2000212323, JP 11322989, JP 9220453, EP 0 848 435, EP 1 018 775), Tonen, Ube (JP2002025531, JP2001135295, EP 1 065 744, EP 0 823 740, US 5,173,235, US1 085 589 und Celgard (EP 0 892 448 [Dreilagenseparator mit Abschaltmechanismus] und EP 0 967 671 [Einlagenseparator]). Die zitierten Veröffentlichungen geben einen guten Überblick über den Stand der Technik bezüglich der Herstellung von Polyolefinseparatoren sowie deren Verwendung in Lithium-Batterien.

[0008] Diese Separatoren haben aber den Nachteil, dass sie auf Grund des eingesetzten Polymers (meist Polypropylen) nur eine begrenzte thermische Beständigkeit haben. Bei der Schmelztemperatur des Polymers kommt es zu einer Zerstörung des Separators (melt down). Im Falle eines äußeren Kurzschlusses kann so ein großer Strom fließen, der die Temperatur in der Batterie weiter ansteigen lässt. Im schlimmsten Fall kann es zu einer Explosion der Batterie kommen.

[0009] Es sind zwar partikelverstärkte Polymerseparatoren bekannt [J.O. Besenhard in „Handbook of Battery Materials“ (VCH-Verlag, Weinheim 1999)], die dort eingesetzten Partikel erhöhen die thermische Beständigkeit jedoch nur unwesentlich. Als Partikel werden dabei pyrogene Oxide, wie beispielsweise Aerosile® (Degussa AG) eingesetzt.

[0010] In neuerer Zeit wird auf Basis von keramisch beschichteten Glassubstraten (DE 101 42 622) oder Polymersubstraten (DE 102 08 277) versucht, Separatoren bereitzustellen, die eine deutlich höhere Temperaturbeständigkeit aufweisen. Diese Separatoren sind sehr sicher, da es nicht zu einer vollkommenen Zerstörung des Separators (melt down) kommen kann, haben aber den Nachteil, dass sie nur eine ungenügende Festigkeit aufweisen. Für die Herstellung von Batterien sind insbesondere Separatoren erforderlich, die eine deutlich höhere Zugfestigkeit aufweisen als die bisher bekannten keramischen Separatoren.

[0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, Separatoren bereitzustellen, die eine gute thermische Stabilität und gleichzeitig eine sehr gute mechanische Stabilität, insbesondere im Hinblick auf die Zugfestigkeit aufweisen.

[0012] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die genannten Eigenschaften dadurch erreicht werden können, wenn dem Polymer, aus welchem der Separator hergestellt wird, nanoskalige polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Cluster beigemischt werden.

[0013] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb Separatoren, insbesondere Batterieseparatoren umfassend zumindest einen porösen Film aus einer Polymermatrix, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass die Polymermatrix polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Cluster der Formel (I) aufweisen:



mit a, b, c = 0 bis 1; d = 1 bis 2; e, f, g = 0 bis 3; h = 1 bis 4; m + n + o + p ≥ 4; a + b = 1; c + d = 2; e + f = 3 und g + h = 4; R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte oligomere polyedrische Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine

Brückeneinheit angebunden sind, X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxyl-, Alkoxysiloxyl-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R, wobei die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind.

[0014] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Separatoren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es die Schritte:

a) Herstellen einer Polymermatrix, die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Cluster der Formel (I)



mit a, b, c = 0 bis 1; d = 1 bis 2; e, f, g = 0 bis 3; h = 1 bis 4; m + n + o + p ≥ 4; a + b = 1; c + d = 2; e + f = 3 und g + h = 4; R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte oligomere polyedrische Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind, X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxyl-, Alkoxysiloxyl-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R, wobei die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind, aufweist,

b) Herstellen eines nicht porösen Films aus dieser Polymermatrix und

c) Schaffen von Poren in dem gemäß b) hergestellten Film, umfasst.

[0015] Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung von erfindungsgemäßen Separatoren in Batterien, insbesondere Lithium-Batterien sowie entsprechend Batterien, insbesondere Lithium-batterien, die einen erfindungsgemäßen Separator aufweisen.

[0016] Die erfindungsgemäßen Separatoren haben den Vorteil, dass sie eine deutlich bessere Wärmebeständigkeit aufweisen als einfache Separatoren auf Polymerbasis oder auch Separatoren, denen Metalloxid-, Glas- oder Keramik-Partikel beigemischt wurden. So schmelzen konventionelle Separatoren auf Basis von Polypropylen bereits bei einer Temperatur von 150°C. Mit polyedrischen Silizium-Sauerstoff-Clustern ausgestattete Polypropylen-Separatoren behalten auch bei Temperaturen deutlich oberhalb von 100°C ihre Form bei. In speziellen Fällen (15 Gew.-% polyedrische Silizium-Sauerstoff-Cluster (gem. Beispiel 1.4) in 85 Gew.-% Polypropylen) wurde noch eine Formstabilität bei bis zu 180°C erzielt.

[0017] Neben der verbesserten Wärmebeständigkeit weisen die erfindungsgemäßen Separatoren außerdem hervorragende mechanische Eigenschaften auf. Gegenüber den herkömmlichen Separatoren auf Polymerbasis ohne oder mit eingearbeiteten Partikeln weisen die erfindungsgemäßen Separatoren aus einer Polymermatrix, die polyedrische Silizium-Sauerstoff-Cluster aufweist, eine größere Härte, Schlagzähigkeit und insbesondere eine größere Zug- und Biegefestigkeit auf. Dies ist ein entscheidender Vorteil, da die Verarbeitung der Separatoren in Batterien mit den erfindungsgemäßen Separatoren deutlich vereinfacht werden kann, da nicht so schnell befürchtet werden muss, dass der Separator bzw. das Separatormaterial bei der Herstellung der Batterie reißt.

[0018] Die erfindungsgemäßen Separatoren sowie ein Verfahren zu deren Herstellung wird nachfolgend beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese expliziten Ausführungen beschränkt sein soll.

[0019] Die erfindungsgemäßen Separatoren umfassend zumindest einen porösen Film aus einer Polymermatrix, zeichnen sich dadurch aus, dass die Polymermatrix polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Cluster der Formel (I) aufweisen:



mit a, b, c = 0 bis 1; d = 1 bis 2; e, f, g = 0 bis 3; h = 1 bis 4; m + n + o + p ≥ 4; a + b = 1; c + d = 2; e + f = 3 und g + h = 4; R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte oligomere polyedrische Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind, X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxyl-, Alkoxysiloxyl-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R, wobei die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind. Vorzugsweise weisen die Clustereinheiten zumindest zwei Substituenten bzw. Gruppen vom Typ X auf um eine bessere Anbin-

ung bzw. Verknüpfung mit dem Polymer zu gewährleisten.

[0020] Die Polymermatrix des erfindungsgemäßen Separators kann alle bisher für den Einsatz als Separatoren genutzten Polymere aufweisen. Vorzugsweise weist die Polymermatrix als Polymer zumindest ein Polypropylen und/oder ein Polyethylen auf.

[0021] Als polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Cluster gemäß Formel I weist die Polymermatrix vorzugsweise Sphärosilikate gemäß der Formel (II)

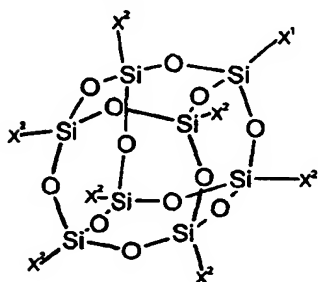


mit e, f, g = 0–3; h = 1–4; o + p ≥ 4; e + f = 3 und g + h = 4, und/oder Silasesquioxane gemäß der Formel (III)



mit a, b, c = 0–1; d = 1–2; m + n ≥ 4; a + b = 1; c + d = 2.

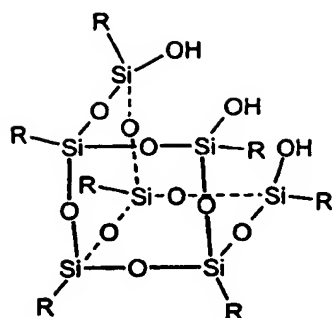
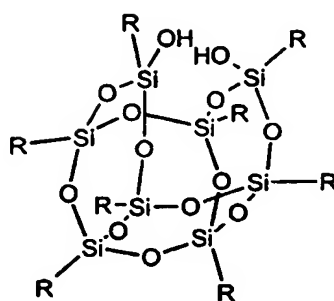
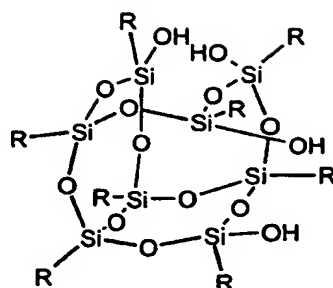
[0022] Eine besonders bevorzugt in der Polymermatrix vorhandene polyedrische Silizium-Sauerstoff-Cluster-Einheit ist eine funktionalisierte Verbindung der Struktur 1



1

mit X¹ = Substituent vom Typ X oder vom Typ -O-SiX₃, X² = Substituent vom Typ X, vom Typ -O-SiX₃, vom Typ R oder vom Typ -O-SiR₃ aufweist.

[0023] Ebenso bevorzugt kann die Polymermatrix eine oder mehrere funktionalisierte polyedrische Silizium-Sauerstoff-Clustereinheit der Struktur 2, 3 oder 4

**2****3****4**

aufweisen.

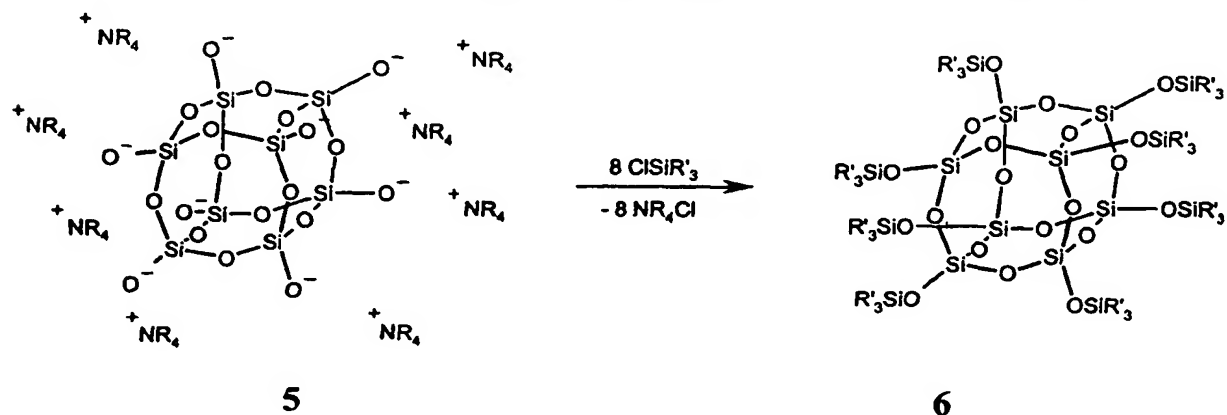
[0024] Besonders bevorzugte polyedrische Silizium-Sauerstoff-Cluster weisen ein Molekulargewicht von mindestens 400 g/mol auf. Die Polymermatrix weist vorzugsweise von 0,01 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 50 und besonders bevorzugt von 1 bis 20 Gew.-% an polyedrischen Silizium-Sauerstoff-Cluster auf.

[0025] Unter einem polyedrischen Silizium-Sauerstoff-Cluster werden, wie bereits erwähnt, vorzugsweise die beiden Verbindungsklassen der Silasesquioxane und der Sphärosilikate verstanden, die allgemein bekannt sind und z.B. wie in der Literatur beschrieben hergestellt werden können.

[0026] Silasesquioxane sind oligomere oder polymere Stoffe der allgemeinen Formel $(\text{SiO}_{3/2}\text{R})_n$, wobei $n \geq 4$ und der Rest R ein Wasserstoffatom sein kann, meist jedoch einen organischen Rest darstellt. Die kleinste Struktur ein Silasesquioxans ist der Tetraeder. Voronkov und Lavrent'yev (Top. Curr. Chem. 1982, 102 199–236) beschreiben die Synthese von vollständig kondensierten und unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxanen durch hydrolytische Kondensation trifunktioneller RSiY_3 -Vorstufen, wobei R für einen Kohlenwasserstoffrest steht und Y eine hydrolisierbare Gruppe, wie z. B. Chlorid, Alkoxid oder Siloxid darstellt. Lichtenhan et al. beschreiben die basenkatalysierte Herstellung von oligomeren Silasesquioxanen (WO 01/10871). Silasesquioxane der Formel $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (mit gleichen oder unterschiedlichen Kohlenwasserstoffresten R) können basenkatalysiert zu funktionalisierten, unvollständig kondensierten Silasesquioxanen, wie z.B. $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ oder auch $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_2$ und $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ umgesetzt werden (Chem. Commun. 1999, 2309–10; Polym. Mater. Sci. Eng. 2000, 82, 301–2; WO 01/10871) und damit als Stammverbindung für eine Vielzahl verschiedener unvollständig kondensierter und funktionalisierter Silasesquioxane dienen. Insbesondere die Silasesquioxane (Trisilanole) der Formel $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ lassen sich durch Umsetzung mit funktionalisierten, monomeren Silanen (corner capping) in entsprechend modifizierte oligomere Silasesquioxane überführen.

[0027] Sphärosilikate sind ähnlich aufgebaut wie die Silasesquioxane. Auch sie besitzen wie die Silasesquioxane eine „käfartige“ Struktur. Im Unterschied zu diesen, bedingt durch ihre Herstellungsmethode, sind die Siliziumatome an den Ecken eines Sphärosilikates mit einem weiteren Sauerstoffatom verbunden, welches wiederum weiter substituiert ist. Oligomere Sphärosilikate lassen sich durch Silylierung geeigneter Silikat-Vorstufen herstellen (D. Hoebbel, W. Wieker, Z. Anorg. Allg. Chem. 384, 1971, 43–52; P. A. Agaskar, Colloids Surf. 63, 1992, 131–8; P. G. Harrison, R. Kannengiesser, C. J. Hall, J. Main Group Met. Chem. 20, 1997, 137–141; R. Weidner, Zeller, B. Deubzer, V. Frey, Ger. Offen. (1990), DE 38 37 397). So kann beispielsweise das Sphärosilikat mit der Struktur 6 aus der Silikat-Vorstufe der Struktur 5 synthetisiert werden, welche ihrerseits über die Umsetzung von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ mit Cholinsilikat bzw. durch die Umsetzung von Abfallprodukten der Reisernte mit

Tetramethylammoniumhydroxid zugänglich ist (R. M. Laine, I. Hasegawa, C. Brick, J. Kampf, Abstracts of Papers, 222nd ACS National Meeting, Chicago, IL, United States, August 26–30, 2001 (2001), MTL-018).



[0028] Sowohl die Silasesquioxane als auch die Sphärosilikate sind aufgrund ihrer „käfigartigen“ Struktur bei Temperaturen bis zu mehreren hundert Grad Celsius thermisch stabil.

[0029] Der poröse Film aus der Polymermatrix weist vorzugsweise eine Dicke von 1 bis 300 µm, bevorzugt von 5 bis 30 und besonders bevorzugt von 10 bis 20 µm auf. Die Dicke des Separators und die Porosität des Separators bestimmen in Verbindung mit dem Elektrolyten den Widerstand des Separators. Je geringer die Dicke und je höher die Porosität des Separators ist, desto geringer ist der Widerstand des Separators. Je geringer der Widerstand des Separators desto höher ist die Leistung der Batterie. Vorzugsweise weist der poröse Film deshalb bevorzugt eine Porosität von 30 bis 80%, vorzugsweise von 40 bis 75% und ganz besonders bevorzugt von 50 bis 70% auf. Die Porosität ist dabei definiert als das Volumen des Films (100%) minus dem Volumen der Polymermatrix, also dem Anteil am Volumen des Films, der nicht von Material ausgefüllt wird. Das Volumen des Films kann dabei aus den Abmessungen des Films berechnet werden. Das Volumen der Polymermatrix ergibt sich aus dem gemessenen Gewicht des betrachteten Films und der Dichte der Polymermatrix. Die große Porosität des Films ermöglicht auch eine hohe Porosität des erfindungsgemäßen Separators, weshalb eine höhere Aufnahme an Elektrolyten mit dem erfindungsgemäßen Separator erzielt werden kann. Vorzugsweise weist der poröse Film der Polymermatrix eine mittlere Porenweite von 0,01 bis 10 µm, besonders bevorzugt von 0,1 bis 5 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 3 µm auf. Die Bestimmung der mittleren Porengröße und der Porosität mittels Quecksilberporosimetrie kann z.B. mit einem Porosimeter 4000 von Carlo Erba Instruments erfolgen. Zur Methode der Quecksilberporosimetrie sei auf die Washburn-Gleichung (E. W. Washburn, "Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material," Proc. Natl. Acad. Sci., 7, 115–16 (1921)) sowie dieses Zitat aufgreifende Veröffentlichungen verwiesen.

[0030] Es kann vorteilhaft sein, wenn der erfindungsgemäße Separator mehr als einen porösen Film aufweist. Die Filme können z.B. aufeinander laminiert sein. So können z.B. weitere poröse Filme aus Polymermatrizen, die polyedrische Silizium-Sauerstoff-Cluster aufweisen, vorhanden sein, wobei die Polymermatrizen unterschiedliche Polymere und/oder polyedrische Silizium-Sauerstoff Cluster aufweisen können, aber auch poröse Filme aus Polymermatrizen die keine polyedrischen Silizium-Sauerstoff-Cluster aufweisen. Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße Separator zwei oder drei, besonders bevorzugt drei poröse Filme auf, von denen vorzugsweise zumindest einer ein Film ist, der dem Separator eine Abschaltfunktion bereitstellt. Die Abschaltfunktion (shut down) besteht darin, dass bei Überschreiten einer vorgegebenen Temperatur die Poren des Separators verschlossen werden, so dass kein Ionentransport zwischen den Elektroden einer Batterie stattfinden kann. Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße Separator zu diesem Zweck neben einem wie oben beschriebenen ersten Film zumindest einen zusätzlichen porösen Film mit einer Polymermatrix auf, die ein Polymer, vorzugsweise ein Polyethylen aufweist, welches eine Schmelztemperatur aufweist, die geringer ist als die Schmelztemperatur der Polymermatrix des ersten Films.

[0031] Die erfindungsgemäßen Separatoren können eine Reißfestigkeit von mehr als 15 N/cm, vorzugsweise von mehr als 25 N/cm aufweisen. Auf Grund ihrer hohen Reißfestigkeit sowie der erhöhten Wärmebeständigkeit können die erfindungsgemäßen Separatoren besonders gut in Batterien, wie Lithiumbatterien, Blei-Säure-Batterien und Nickel-Metallhydrid-Batterien eingesetzt werden.

[0032] Die erfindungsgemäßen Separatoren werden vorzugsweise gemäß dem nachfolgend beschriebenen Verfahren hergestellt. Dieses Verfahren zur Herstellung eines Separators zeichnet sich dadurch aus, dass es die Schritte:

a) Herstellen einer Polymermatrix, die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff -Cluster der Formel (I)



mit a, b, c = 0 bis 1; d = 1 bis 2; e, f, g = 0 bis 3; h = 1 bis 4; m + n + o + p \geq 4; a + b = 1; c + d = 2; e + f = 3 und g + h = 4; R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte oligomere polyedrische Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind, X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R, wobei die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind, aufweist,

b) Herstellen eines nicht porösen Films und

c) Schaffen von Poren in dem gemäß b) hergestellten Film, umfasst.

[0033] Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen wärmebeständigen Polymerseparatoren, vorzugsweise Polypropylen-Separatoren unterscheidet sich von der Herstellung von herkömmlichen Polymerseparatoren im wesentlichen dadurch, dass zumindest eine Polymermatrix eingesetzt wird, die mit polyedrischen Silizium-Sauerstoff-Clustern als (Nano)Füllstoff modifiziert wurden.

[0034] Die Polymermatrix kann im einfachsten Fall durch einfaches Mischen von polyedrischen Silizium-Sauerstoff-Clustern mit zumindest einem Polymer hergestellt werden. Vorzugsweise wird die Polymermatrix durch Blending bzw. Mischen von polyedrischen Silizium-Sauerstoff-Clustern mit einem gelösten oder geschmolzenen Polymer hergestellt.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die polyedrischen Silizium-Sauerstoff-Cluster in der Polymermatrix chemisch mit den Polymerketten verbunden. Dies kann z.B. dadurch erreicht werden, dass die polyedrischen Silizium-Sauerstoff-Cluster auf die Polymeren aufgepfropft werden. Eine weitere bevorzugte Möglichkeit zur chemischen Bindung der polyedrischen Silizium-Sauerstoff-Cluster in der Polymermatrix besteht darin, dass die polyedrischen Silizium-Sauerstoff-Cluster als Monomere durch Copolymerisation direkt in die Polymermatrix eingebunden werden. Ebenso besteht die Möglichkeit, das Polymer mit einem geeigneten Pflanzungsmittel, für Polyolefine z.B. Vinyltrimethoxysilan, zu behandeln und danach die polyedrischen Silizium-Sauerstoff-Cluster chemisch an das Polymergerüst zu verankern.

[0036] Die gemäß Schritt a) hergestellte Polymermatrix wird anschließend zu einem nicht porösen Film verarbeitet. Für die Herstellung des Films kommen alle bekannten Verfahren in Frage, die zur Herstellung von Filmen aus Polymeren bzw. Polymermatrices geeignet sind. Besonders bevorzugt erfolgt das Herstellen des nicht porösen Films durch Extrusion der gemäß a) erhaltenen Polymermatrix. Dies kann z.B. so erfolgen, dass die Polymermatrix aufgeschmolzen wird und dann mittels eines Extruders bei einer Temperatur nahe an der Schmelztemperatur die nicht porösen Filme hergestellt werden.

[0037] Im Anschluss an Schritt b) wird der erhaltene nicht poröse Film durch einen geeigneten Verfahrensschritt mit Poren ausgestattet. Dies kann auf unterschiedliche Weise, durch physikalische oder chemische Behandlung erfolgen. In einer Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Poren in dem gemäß b) erhaltenen Film durch Dehnen oder Verstrecken geschaffen. Bei dieser Methode wird der Film aus Schritt b) bei einer Temperatur deutlich unterhalb des Schmelzpunktes um das zwei- bis vierfache, vorzugsweise um ca. das dreifache gedehnt. Handelt es sich bei dem hergestellten Film um eine Polymermatrix, die Polypropylen und polyedrische Silizium-Sauerstoff-Cluster aufweist, so wird der gemäß Schritt b) erhaltene Film bei einer Temperatur von -196°C um ca. 15 bis 25 %, vorzugsweise 18 bis 22% vorgedehnt, anschließend bei einer Temperatur von 1 bis 10°C unterhalb des Schmelzpunktes der Polymermatrix für 1 bis 12 h, vorzugsweise 2 bis 5 h, getempert und anschließend bei einer Temperatur von 50 bis 70°C unterhalb der Schmelztemperatur, vorzugsweise bei einer Temperatur von 125 bis 135°C um das 2,5 bis 4-fache, besonders bevorzugt um ca. das 3-fache gedehnt. Auf diese Weise wird ein poröser Film erhalten, der Poren mit einer mittleren Porenweite von 0,01 bis 10 μm aufweist. Ein so hergestellter Film hat außerdem den Vorteil, dass der Film eine um ca. die Hälfte d_{er} ursprünglichen Dicke reduzierte Dicke aufweist. Weitere Varianten, mit denen Schritt c) durchgeführt werden kann, stehen zur Verfügung. So kann z.B. eine Bestrahlung mit Laserlicht oder ein Durchstechen des nicht porösen Films zu einem erfindungsgemäßen Film führen.

[0038] In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bei Schritt c) ein Teil des Bestandteils des nicht porösen Films herausgelöst. Insbesondere kann das Schaffen von Poren in dem gemäß b) erhaltenen Film durch Herauslösen von Bestandteilen des Films mittels eines Lösemittels erfolgen. Zu diesem Zweck ist es notwendig, dass die Polymermatrix bzw. der nicht poröse Film Bestandteile aufweist, die sich mit einem Lösemittel aus dem Film herauslösen lassen. Besonders bevorzugt wird deshalb bereits in Schritt a) eine Polymermatrix hergestellt, die von 30 bis 80 Vol.-% eines herauslösbaren Bestandteils, vorzugsweise Paraffinwachs aufweist, welches mit einem Lösemittel für diesen Bestandteil, für Paraffin z.B. Methylenchlorid aus dem gemäß Schritt b) hergestellten nicht porösen Film herausgelöst wird. Auf diese Weise sind besonders einfach poröse Filme zugänglich, die eine besonders hohe Porosität aufweisen.

[0039] Es kann vorteilhaft sein, mehrere poröse Filme zu einem Film durch Auflaminieren zu verbinden. Die porösen Filme können dabei gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden sein, aber auch durch andere Verfahren hergestellte oder käuflich zu erwerbende Filme sein. Besonders bevorzugt werden zumindest ein wie oben beschrieben hergestellter Film und zumindest ein poröser Film verbunden. Ganz besonders bevorzugt wird zumindest ein poröser Film, aus einer Polymermatrix, die polyedrische Silizium-Sauerstoff-Cluster aufweist, mit einem porösen Film verbunden, der keine polyedrischen Silizium-Sauerstoff-Cluster aufweist. Der poröse Film ohne polyedrische Silizium-Sauerstoff-Cluster nimmt dabei die Funktion einer Abschaltsschicht wahr, deren Poren bei Überschreiten einer bestimmten Temperatur geschlossen werden, der oder die porösen Filme mit polyedrische Silizium-Sauerstoff-Cluster haben dagegen stützende Funktion. Ganz besonders bevorzugte Separatoren weisen zumindest einen porösen Film mit einer Polymermatrix, die polyedrische Silizium-Sauerstoff-Cluster und Polypropylen aufweist und zumindest einen porösen Film ohne polyedrische Silizium-Sauerstoff-Cluster, der als Polymer Polyethylen aufweist.

[0040] Erfindungsgemäße Separatoren können in elektrochemischen Zellen, vorzugsweise in Batterien verwendet werden. Bei der erfindungsgemäßen Verwendung des Separators in Batterien wird der Separator üblicherweise, mit einem Elektrolyten getränkt und zwischen der Anode und der Kathode plaziert.

[0041] Der erfindungsgemäße Separator ist für elektrochemische Zellen, vorzugsweise für primäre und sekundäre (wiederaufladbare) Lithium-Batterien, für Nickelmetallhydrid-, Nickel-Cadmium-, Blei-Säure-, Silber-Zink und Zink-Luft-Batterien geeignet. Durch seine besonders hohe Porosität und die großen Poren ist der erfindungsgemäße Separator insbesondere geeignet, um in Lithium-Hochleistungsbatterien verwendet zu werden.

[0042] Insbesondere sind deshalb Gegenstand der vorliegenden Erfindung Lithium-Hochleistungsbatterien, die einen erfindungsgemäßen Separator aufweisen.

[0043] Ebenso gut geeignet sind die erfindungsgemäßen Separatoren für den Einsatz in Batterien, die schnell aufgeladen werden sollen. Solche Hochleistungsbatterien können sehr schnell aufgeladen, aber auch entladen werden. Vorteilhaft sind hier vor allem die optimierten Eigenschaften des Separators im Hinblick auf Dicke, Porenradius, Porosität und dadurch der hohen Ionenleitfähigkeit des mit Elektrolyt getränkten Separators. Durch die relativ hohe Temperaturbeständigkeit des erfindungsgemäßen Separators ist eine Batterie, die mit diesem Separator ausgerüstet ist, nicht so temperaturempfindlich und kann daher den Temperaturanstieg aufgrund der schnellen Ladung ohne negative Veränderungen des Separators bzw. ohne Beschädigung der Batterie dulden. Zudem kann ein erfindungsgemäßer Separator besser, den bei höherer Temperatur eher gebildeten, nadelförmigen Ablagerungen in Form von Metallen, Ausbildung von Salznadeln u.ä. aufgrund seiner verbesserten Festigkeit widerstehen. Folglich sind diese Batterien deutlich schneller aufzuladen.

[0044] Dies ist ein deutlicher Vorteil beim Einsatz solcher An ausgerüsteter Batterien in Elektrofahrzeugen, da diese nicht mehr über mehrere Stunden geladen werden müssen, sondern das Aufladen innerhalb von Idealerweise um eine Stunde bzw. weniger als eine Stunde durchführbar ist.

[0045] Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele beschrieben, ohne darauf beschränkt zu sein.

Beispiele 1: Herstellung der Silasesquioxane

Beispiel 1.1: Synthese von $(\text{Isobutyl})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ aus $(\text{Isobutyl})\text{Si}(\text{OMe})_3$

[0046] Zu einer Lösung von 446 g (2.5 mol) Isobutyltrimethoxysilan $(\text{Isobutyl})\text{Si}(\text{OMe})_3$ in 4300 ml Aceton wird unter Rühren eine Lösung von 6.4 g (0.11 mol) KOH in 200 ml H_2O gegeben. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin 3 Tage bei 30°C gerührt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und bei 70°C im Vakuum getrocknet. Das Produkt $(\text{Isobutyl})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ wird in einer Ausbeute von 262 g (96%) erhalten.

Beispiel 1.2: Synthese von $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ aus $(\text{Isobutyl})\text{Si}(\text{OMe})_3$

(Beispiel für die Synthese eines unvollständig kondensierten Silasesquioxans mit drei freien Hydroxylgruppen)

[0047] Zu einem Gemisch von 84 ml Methanol, 620 ml Aceton, 16 ml Wasser werden bei 60°C 13 g (544 mmol) Lithiumhydroxid gegeben. Im Anschluß werden unter starkem Rühren 140 ml (97 Reinheit, 711 mmol) Isobutyltrimethoxysilan während einer Zeit von 15 Minuten zugegeben.

[0048] Nach zweitägigem Rühren bei 60°C wird die Reaktionslösung mit einem Gemisch von 150 ml Wasser und 50 ml 37% Salzsäure (0.6 mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin abfiltriert und der erhaltene Feststoff mit 250 ml Methanol gewaschen. Nach Trocknen über Nacht werden 64 g (78% Ausbeute) $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ als weißer Feststoff erhalten.

Beispiel 1.3: Synthese von $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OSiMe}_3)(\text{OH})_2$

(Beispiel für die Synthese eines unvollständig kondensierten Silasesquioxans mit zwei freien Hydroxylgruppen)

[0049] Diese Verbindung wird auf bekannte Weise durch Umsetzung des Trisilanols $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ (Beispiel 1.2.) mit dem Chlorsilan $\text{ClSi}(\text{Me})_3$ unter Verwendung einer Base wie Triethylamin mit THF als Lösemittel bei einer Temperatur von 20°C hergestellt.

Beispiel 1.4: Synthese von $(\text{Isobutyl})_7(\text{vinyl})\text{Si}_8\text{O}_{12}$ aus $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ und Vinyltrimethoxysilan

[0050] Zu einer Lösung von 10.0 g (12.6 mmol) $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ in 20 ml THF werden bei 20 °C 2.0 ml (13.1 mmol) Vinyltrimethoxysilan gegeben. Nach Zugabe von 0.5 ml Et_4NOH (35% Lösung in H_2O , 1.2 mmol Base, 18 mmol H_2O) wird über Nacht gerührt. Die resultierende trübe Lösung wird mit 200 ml MeOH versetzt. Nach dem Abfiltrieren wird der Rückstand mit 30 ml Aceton gewaschen. Man erhält 6.1 g (60% Ausbeute) $(\text{Isobutyl})_7(\text{Vinyl})\text{Si}_8\text{O}_{12}$ als weißes Pulver.

Beispiel 1.5: Synthese von $(\text{Isobutyl})_7(3\text{-aminopropyl})\text{Si}_8\text{O}_{12}$ aus $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ und 3-Aminopropyltriethoxysilan

[0051] Zu einer Lösung von 10.0 g (12.6 mmol) $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ in 20 ml THF werden bei 20 °C 3.0 ml (12.8 mmol) 3-Aminopropyltriethoxysilan gegeben. Nach Zugabe von 0.5 ml Et_4NOH (35% Lösung in H_2O , 1.2 mmol Base, 18 mmol H_2O) wird über Nacht gerührt. Die klare Lösung wird daraufhin mit 200 ml MeOH versetzt. Nach dem Abfiltrieren werden 3.1 g (30% Ausbeute) $(\text{Isobutyl})_7(3\text{-Aminopropyl})\text{Si}_8\text{O}_{12}$ als weißes Pulver erhalten.

Beispiel 1.6: Synthese von $(\text{Isobutyl})_7(3\text{-(methacryloxy)propyl})\text{Si}_8\text{O}_{12}$ aus $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ und 3-(Trimethoxysilyl)propyl-methacrylat

[0052] Zu einer Lösung von 10.0 g (12.6 mmol) $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ in 20 ml THF werden bei 20 °C 3.0 ml (12.6 mmol) 3-(Trimethoxysilyl)propyl-methacrylat gegeben. Nach Zugabe von 0.5 ml Et_4NOH (35% Lösung in H_2O , 1.2 mmol Base, 18 mmol H_2O) wird über Nacht gerührt. Die klare Lösung wird daraufhin mit 200 ml MeOH versetzt. Nach dem Abfiltrieren wird der verbleibende Feststoff mit 30 ml Aceton gewaschen. Man erhält 4.0 g (70 % Ausbeute) $(\text{Isobutyl})_7(3\text{-(methacryloxy)propyl})\text{Si}_8\text{O}_{12}$ als weißes Pulver.

Beispiel 2a: Herstellung eines Separators

[0053] Ein Gemisch, bestehend aus 85 Gew.-% Polypropylen und 15 Gew.-% polyedrische Silizium-Sauerstoff-Cluster gem. Beispiel 1.4, wird zu einer Folie extrudiert und bei -196°C um 20% vorgestreckt und zur Stabilisierung des gedehnten Zustandes bei 110°C getempert. Im zweiten Schritt wird diese Folie dann bei ca. 130°C um den Faktor 3,2 gedehnt. Dadurch bilden sich Poren in der Polymermatrix, mit einer Porenweite von 1,2 µm. Die Porosität des Materials liegt bei 38%. Verwendbar ist diese Art von Separator bevorzugt in einer Lithium-Ionen-Batterie.

Beispiel 2b: Herstellung eines Separators

[0054] Ein Gemisch aus 15 Gew.-% polyedrische Silizium-Sauerstoff-Cluster (gem. Beispiel 1.4) wird mit 85 Gew.-% hochmolekularem Polyethylen gemischt. Anschließend gibt man noch die 2,5-fache Menge eines Petrolethers mit einem Siedepunkt von 100 bis 130°C und ca. 5 Gew.-% (bezogen auf das Polyethylen) einer gefällten Kieselsäure (Sipernat 22S) der Fa. Degussa zu. Nach guter Durchmischung wird dieses Gemisch zu einer Folie extrudiert. Aus der extrudierten Folie mit einer Dicke von 200 µm wird der Petrolether mit dem Lösemittel Methylenchlorid in einem Durchlaufverfahren in einem Tauchbad aus der Folie herausgelöst. Die so erhaltene poröse Folie wird dann bei 60°C getrocknet. Es wird ein Separator mit einer Porosität von 60 % mit Poren von ca. 0,5 bis 2,5 µm Größe erhalten. Verwendbar ist dieser Separator bevorzugt für Blei-Säure-Batterien.

Beispiel 3a: (Herstellung einer) Batterie

[0055] Ein gemäß Beispiel 2a hergestellter Separator wird in eine Li-Ionen-Zelle, bestehend aus einer Positiv-Masse aus LiCoO_2 , einer Negativ-Masse bestehend aus Graphit und einem Elektrolyten aus LiPF_6 in Ethy-

lencarbonat/Dimethylcarbonat, eingebaut [LiCoO₂ // Separator, EC/DMC 1:1, 1M LiPF₆ // Graphit]. Die Batterie läuft stabil über mehrere hundert Zyklen.

Beispiel 3b: (Herstellung einer) Batterie

[0056] Eine Blei-Batterie bestehend aus kommerziell erhältlichen Blei/Bleioxid-Elektroden welche mit dem nach Beispiel 2b erhältlichen Separator voneinander getrennt sind, wird mit Schwefelsäure der Dichte 1,4g/ml als Elektrolyten gefüllt. Diese Batterie läuft nach 10.000 Teilentladungen mit einer Entladetiefe von 10% der Gesamtkapazität weiterhin stabil.

Patentansprüche

1. Separator umfassend zumindest einen porösen Film aus einer Polymermatrix, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Polymermatrix polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Cluster der Formel (I) aufweisen:

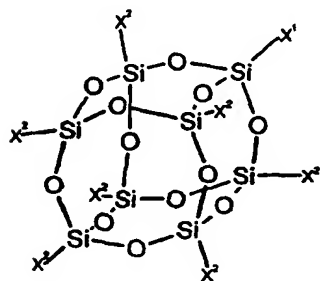


mit a, b, c = 0 bis 1; d = 1 bis 2; e, f, g = 0 bis 3; h = 1 bis 4; m + n + o + p ≥ 4; a + b = 1; c + d = 2; e + f = 3 und g + h = 4;; R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte oligomere polyedrische Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind, X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxo-, Alkoxysiloxo-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R, wobei die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind.

2. Separator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermatrix als Polymer zumindest ein Polypropylen oder ein Polyethylen aufweist.

3. Separator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermatrix Sphärosilicate und/oder Silasesquioxane als polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Cluster aufweist.

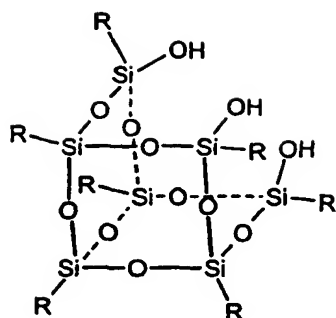
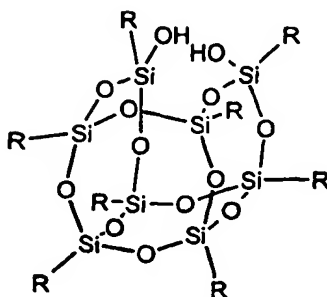
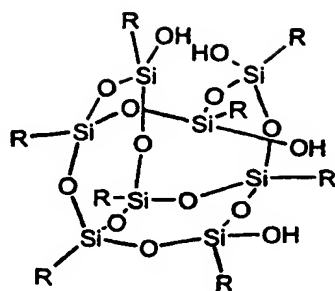
4. Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermatrix eine funktionalisierte polyedrische Silizium-Sauerstoff-Clustereinheit der Struktur 1



1

mit X¹ = Substituent vom Typ X oder vom Typ -O-SiX₃, X² = Substituent vom Typ X, vom Typ -O-SiX₃, vom Typ R oder vom Typ -O-SiR₃ als polyedrische Silizium-Sauerstoff Cluster aufweist.

5. Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermatrix eine funktionalisierte polyedrische Silizium-Sauerstoff-Clustereinheit der Struktur 2, 3 oder 4

**2****3****4**

als polyedrische Silizium-Sauerstoff-Cluster aufweist.

6. Separator nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der polyedrische Silizium-Sauerstoff-Cluster ein Molekulargewicht von mindestens 400 g/mol aufweist.

7. Separator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der poröse Film eine Dicke von 1 bis 300 µm aufweist.

8. Separator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der poröse Film eine Porosität von 30 bis 80 % aufweist.

9. Separator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator zwei oder drei poröse Filme aufweist.

10. Separator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator zumindest einen porösen Film aus Polyethylen aufweist.

11. Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator eine Reißfestigkeit von mehr als 15 N/cm aufweist.

12. Verfahren zur Herstellung eines Separators gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte:

a) Herstellen einer Polymermatrix, die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Cluster der Formel (I)



mit a, b, c = 0 bis 1; d = 1 bis 2; e, f, g = 0 bis 3; h = 1 bis 4; m + n + o + p ≥ 4; a + b = 1; c + d = 2; e + f = 3 und g + h = 4; R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-Alkynyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte oligomere polyedrische Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind, X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-,

Alkylsiloxo-, Alkoxysiloxo-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R, wobei die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind, aufweist,
b) Herstellen eines nicht porösen Films und
c) Schaffen von Poren in dem gemäß b) hergestellten Film, enthalten sind.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermatrix durch einfaches Mischen von polyedrischen Silizium-Sauerstoff-Clustern mit zumindest einem Polymeren hergestellt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermatrix durch Mischen von polyedrischen Silizium-Sauerstoff-Clustern mit einem gelösten oder geschmolzenen Polymeren hergestellt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die polyedrischen Silizium-Sauerstoff-Cluster in der Polymermatrix chemisch mit den Polymerketten verbunden werden.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die polyedrischen Silizium-Sauerstoff Cluster in der Polymermatrix durch Pfropfung chemisch mit den Polymerketten verbunden werden.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Herstellen des nicht porösen Films durch Extrusion der gemäß des Schritts a) erhaltenen Polymermatrix erfolgt.

18. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Schaffen von Poren in dem gemäß des Schritts b) erhaltenen Film durch Dehnen (Verstrecken) erfolgt.

19. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Schaffen von Poren in dem gemäß des Schrittes b) erhaltenen Film durch Herauslösen von Bestandteilen des Films mittels eines Lösemittels erfolgt.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) eine Polymermatrix hergestellt wird, die von 30 bis 70 Vol.-% Paraffinwachs aufweist, welches mit einem Lösemittel für Paraffin aus dem gemäß Schritt b) hergestellten nicht porösen Film herausgelöst wird.

21. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 12 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere poröse Filme zu einem Film durch Auflaminieren verbunden werden.

22. Verwendung von Separatoren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 in Lithium-Batterien.

23. Batterien, einen Separator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 aufweisend.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen